

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298566

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 4 B 35/58 C 2 3 C 14/24	識別記号 1 0 5 L 1 0 3 H 1 0 4 N A 9271-4K	序内整理番号 F I	技術表示箇所
--	--	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-88882	(71)出願人 000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22)出願日 平成5年(1993)4月15日	(72)発明者 安達 健一 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株 式会社大牟田工場内
	(72)発明者 佐々木 欣夫 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株 式会社大牟田工場内
	(72)発明者 今村 保男 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株 式会社大牟田工場内

(54)【発明の名称】導電性セラミックス焼結体及びその用途

(57)【要約】

【目的】 窒化硼素、窒化アルミニウム及び二硼化チタンを主成分とする導電性セラミックス焼結体の耐酸化性を向上させ、もってポートの使用寿命を向上させる。

【構成】 窒化アルミニウムと二硼化チタンの合計量50～85重量%で窒化硼素15～50重量%である主成分100重量部あたり、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物及びアルカリ土類金属硼酸塩から選ばれた一種又は二種以上の副成分0.3～10重量部の割合で含有されてなることを特徴とする導電性セラミックス焼結体、及びこの導電性セラミックス焼結体で構成されてなる金属蒸発用容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウムと二硼化チタンの合計量50～85重量%で窒化硼素15～50重量%である主成分100重量部あたり、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物及びアルカリ土類金属硼酸塩から選ばれた一種又は二種以上の副成分が0.3～10重量部の割合で含有されてなることを特徴とする導電性セラミックス焼結体。

【請求項2】 温度500℃における酸化速度が 3×10^{-3} 重量%/Hr以下であることを特徴とする請求項1記載の導電性セラミックス焼結体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の導電性セラミックス焼結体で構成されてなることを特徴とする金属蒸発用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐酸化性に優れた導電性セラミックス焼結体、及びその導電性セラミックス焼結体で構成されてなる長寿命の金属蒸発用容器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、金属蒸発用容器としては、各種複合セラミックス材料が使用されており、中でもA1蒸着用容器（以下、ポートという）としては、窒化硼素、窒化アルミニウム、二硼化チタンを主成分としてなるもののが知られている。例えば、

(1) チタニウムもしくはジルコニウムの硼化物、窒化物、炭化物又は珪化物が40～60重量%、残部が主として窒化アルミニウムと窒化硼素からなり、その残部における窒化アルミニウムの割合が60重量%以上の耐火材料で構成されてなる抵抗加熱るつぼ（特公昭49-44091号公報）。

(2) 10重量%までの窒化硼素、窒化アルミニウム及び二硼化チタンを主成分とし、焼結助剤として、アルカリ土類金属、希土類元素の酸化物、周期律表第4～8属の金属、硼化物又は炭化物、カリウム水素化物又はカーボンブラックを添加して焼結された焼結体（特開平3-208865号公報）。

【0003】ポートは、通常、以下のように使用されるが、(1)の抵抗加熱るつぼでは耐酸化性が十分でないのでポートの寿命が短かった。すなわち、ポート中央部に形成された溝部にA1を入れ、チャンバーを真空に引き、ポートを通電加熱してA1を蒸着する。蒸着終了後は、通電を止め、真空を解除しチャンバーを解放するが、この場合、A1の蒸着総時間を短縮するためにチャンバーの解放を早めると、ポートは比較的高温（500～600℃）で大気と接触することになる。そのため、ポートの主成分のうち、二硼化チタンは酸化されて蒸着特性が不安定になり、A1を蒸着することができなくなるか又はクラックの発生によりポートの寿命が短くなる。

【0004】一方、(2)の焼結体で構成されたポート

は、窒化硼素の含有量が最大10重量%であるため、通電・冷却の繰り返し使用時に受ける熱衝撃に耐えることができず、これまた使用寿命が短かいものであった。

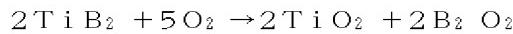
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、窒化硼素、窒化アルミニウム及び二硼化チタンを主成分とする導電性セラミックス焼結体の耐酸化性を向上させ、もってポートの使用寿命を向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、窒化アルミニウムと二硼化チタンの合計量50～85重量%で窒化硼素15～50重量%である主成分100重量部あたり、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物及びアルカリ土類金属硼酸塩から選ばれた一種又は二種以上の副成分が0.3～10重量部の割合で含有されてなることを特徴とする導電性セラミックス焼結体、この導電性セラミックス焼結体において、温度500℃における酸化速度が 3×10^{-3} 重量%/Hr以下であることを特徴とする導電性セラミックス焼結体、及びこれらの導電性セラミックス焼結体で構成されてなる金属蒸発用容器である。

【0007】以下、さらに詳しく本発明について説明すると、A1蒸着終了後の冷却時に、ポートが数百℃の大気に解放されると二硼化チタンが次式によって酸化を受け、ポート表面は風化したように体積膨張して微細なクラックが発生する。



【0008】本発明者らは、二硼化チタンの酸化挙動についてさらに詳しく検討したところ、その酸化速度は、400℃、600℃の温度付近では遅く、500℃付近で最大30になることを見いだした。そして、導電性セラミックス焼結体は、通常、その主成分である窒化硼素、窒化アルミニウム及び二硼化チタンの混合原料粉末を予備成形した後、黒鉛治具を用いてホットプレス焼結して製造されるが、この場合、予備成形体と黒鉛治具又はカーボン雰囲気との反応によって Al_1C_3 が生成し、それがポートの耐酸化性を劣化させることを併せ見いだした。

【0009】すなわち、本発明者らは、ポートに内在した Al_1C_3 は、大気中の水分と反応して $\text{Al}(\text{OH})_3$ と CH_4 に変化する際に体積膨張による微細なクラックを発生させ、そのクラック表面に露出した TiB_2 が大気中の酸素と反応し酸化が進行するというメカニズムを導いた。そして、この酸化反応を阻止するには、上記主成分の割合を調整し特定量のアルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物及びアルカリ土類金属硼酸塩から選ばれた一種又は二種以上の副成分を添加して焼結すればよいことを見いだしたものである。

【0010】本発明の導電性セラミックス焼結体は、主成分100重量部あたり副成分0.3～10重量部の割合で構成され、その主成分は、窒化アルミニウムと二硼化チタンの合計量50～85重量%と窒化硼素15～50重量%で構成

されている。主成分の窒化硼素の割合が15重量%未満では耐熱衝撃性が不足し、一方、50重量%をこえると溶融金属に対する耐食性が低下する。好ましい主成分の窒化硼素の割合は、15～30重量%である。主成分中の窒化アルミニウム：二硼化チタンの重量比は、1:1.5～1:4であることが好ましい。

【0011】本発明の導電性セラミックス焼結体は、主成分100重量部あたり、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物及びアルカリ土類金属硼酸塩から選ばれた一種又は二種以上の副成分を0.3～10重量部好ましくは0.5～5重量部含んでなるものである。副成分が0.3重量部未満では耐酸化性を十分に向上させることができず、一方、10重量部をこえると耐熱衝撃性が不足する。副成分は、ポート内の抵抗のバラツキを低減させるという驚くべき効果もある。

【0012】本発明で使用される好適な副成分を例示すると、アルカリ土類金属酸化物としては、例えばCaO、MgO、SrO等、希土類酸化物としては、例えばScO₂、Y₂O₃、LaO、CeO₂、AcO、ThO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₁₁等、アルカリ土類金属硼酸塩としては、例えばCaO·B₂O₃、MgO·B₂O₃、SrO·B₂O₃等であり、また、それらのいずれか一種以上の組合せとしては、例えばCaO·Y₂O₃、2CaO·3B₂O₃、MgO·B₂O₃、Al₂O₃·B₂O₃、2CaO·3B₂O₃·Y₂O₃、2CaO·3B₂O₃·CeO₂、2CaO·3B₂O₃·Pr₆O₁₁、2CaO·3B₂O₃·Nd₂O₁₁等をあげることができる。これらの中で特に好ましいものは、二種以上の組合せであり、例えば2CaO·3B₂O₃·Y₂O₃、CaO·B₂O₃·Y₂O₃、2CaO·3B₂O₃·CeO₂等である。

【0013】本発明の導電性セラミックス焼結体の耐酸化性を、大気中、温度500℃で60時間加熱した際の重量増加率を時間で除した酸化速度（重量%/60Hr）として定義した場合、それが3×10⁻³重量%/Hr以下特に2×10⁻³重量%/Hr以下であることが望ましい。酸化速度が3×10⁻³重量%/Hrをこえると、ポートの蒸着特性が不安定となってA1蒸着ができなくなるか又はクラックが発生してポートが長寿命でなくなる。

【0014】また、本発明の導電性セラミックス焼結体の曲げ強度は、取扱中の折損防止の観点から1500kg/cm²以上特に1800kg/cm²以上であることが望ましい。また、気孔率については、ポート使用時の必要強度を確保するために、6%以下特に4%以下であることが望ましい。

【0015】本発明の導電性セラミックス焼結体の製造例を説明する。窒化硼素粉末、窒化アルミニウム粉末及

び二硼化チタン粉末からなる主成分と、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物及びアルカリ土類金属硼酸塩から選ばれた一種又は二種以上からなる副成分とを上記した導電性セラミックス焼結体の組成割合で混合する。混合粉末の粒径は、20μm以下特に10μm以下であることが好ましい。

【0016】混合粉末は、ホットプレス法による焼結が望ましいが、必要に応じて、常圧焼結法、HIP成形法をも採用することができる。ホットプレス法の条件は、窒素、アルゴン、ヘリウム、真空等の非酸化性雰囲気下、温度1750～2050℃、圧力50～350kg/cm²が好ましい。温度が1750℃未満であるか又は圧力が50kg/cm²未満では焼結体密度は向上せず、ポート使用時の締め付けに耐える強度が得られない。一方、温度が2050℃をこえるか又は圧力が350kg/cm²をこえると、ホットプレスに使用される黒鉛補材の寿命が短くなる。

【0017】

【実施例】以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

【0018】実施例1～10 比較例1～7
主成分である窒化硼素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)、二硼化チタン(TiB₂)の各原料粉末(粒径は全て10μm)と表1に示す副成分とを表1の配合割合で混合し、それを温度2000℃、圧力250kg/cm²でホットプレス焼結した。得られた焼結体の金属蒸発容器としての特性を以下のように評価した。それらの結果を表2に示す。

【0019】(1) 気孔率：焼結体の実測密度と理論密度から算出した。

(2) 曲げ強さ：JIS R 1601に準拠して曲げ試片を切り出して測定した。

(3) ポートの使用寿命：得られた焼結体からポート(幅6×厚み4×長さ110mm)を加工し、A1を加工溝(幅4×深さ2×長さ40mm)に60mg投入し、真空中、ポート温度1500℃にて通電加熱した。A1蒸着が1回終了する毎にポート温度500℃にて真空解除し室温まで冷却した。この蒸着試験を繰り返し行い、ポートにクラックが発生するか又はA1が蒸着できなくなった時点におけるポートの繰り返し使用回数を測定した。

(4) ポートの耐酸化性：ポート重量(W₀)と、それを大気中、温度500℃×60時間で加熱した後のポート重量(W₁)から、次式により算出した。

$$\text{酸化速度} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times (100 / 60) \\ (\text{重量\%}/\text{Hr})$$

【0020】

【表1】

		主成分(重量部)			副成分(重量部)		
		BN	AlN	TiB ₂	2CaO・3B ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	その他
実施例	1	20	30	50	1	1	—
	2	25	30	45	3	3	—
	3	20	30	50	—	1	CaO・B ₂ O ₃ 1
	4	25	30	45	—	3	CaO・B ₂ O ₃ 3
	5	20	30	50	—	1	MgO・B ₂ O ₃ 1
	6	22	30	48	—	3	MgO・B ₂ O ₃ 3
	7	20	30	50	1	—	CeO ₂ 1
	8	30	20	50	1	—	Pr ₆ O ₁₁ 1 Nd ₂ O ₃ 1
	9	15	30	55	1	1	—
	10	35	20	45	1	1	—
比較例	1	20	30	50	—	—	—
	2	20	30	50	0.2	—	—
	3	20	30	50	7.5	7.5	—
	4	10	10	80	1	1	—
	5	60	30	10	1	1	—
	6	70	10	20	1	1	—
	7	5	35	60	1	1	—

【0021】

* * 【表2】

		気孔率(%)	曲げ強度(kg/cm ²)	使用寿命(回)	耐酸化性(%/Hr)	総合判定
実施例	1	4.5	1850	595	2×10 ⁻³	◎
	2	3.5	2000	745	1×10 ⁻³	◎
	3	4.0	1900	575	2×10 ⁻³	◎
	4	3.5	2000	680	1×10 ⁻³	◎
	5	4.0	1900	565	2×10 ⁻³	◎
	6	3.5	2000	655	1×10 ⁻³	◎
	7	3.5	1950	710	1×10 ⁻³	◎
	8	3.5	1950	700	1×10 ⁻³	◎
	9	3.5	1950	590	1×10 ⁻³	◎
	10	3.0	1850	730	1×10 ⁻³	◎
比較例	1	5.5	1700	250	10×10 ⁻³	×
	2	5.0	1750	310	9×10 ⁻³	×
	3	3.5	1800	85	5×10 ⁻³	×
	4	3.5	1800	120	6×10 ⁻³	×
	5	8.0	1200	100	8×10 ⁻³	×
	6	9.5	900	65	8×10 ⁻³	×
	7	5.5	1800	75	4×10 ⁻³	×

【0022】

※所望の導電性、耐熱衝撃性、溶融金属に対する耐食性を

【発明の効果】本発明の導電性セラミックス焼結体は、※50 有していると共に、耐酸化性に優れている。本発明の導

電性セラミックスで構成された金属蒸発用容器は、耐酸化性が大であるのでA 1 蒸着総時間の短縮に対応でき、

しかも長寿命である。

PAT-NO: JP406298566A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06298566 A
TITLE: ELECTRICALLY CONDUCTIVE SINTERED CERAMIC MATERIAL AND ITS USE
PUBN-DATE: October 25, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ADACHI, KENICHI	
SASAKI, YOSHIO	
IMAMURA, YASUO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DENKI KAGAKU KOGYO KK	N/A

APPL-NO: JP05088882

APPL-DATE: April 15, 1993

INT-CL (IPC): C04B035/58 , C04B035/58 , C04B035/58 , C23C014/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the oxidation resistance of an electrically conductive sintered ceramic material composed mainly of baron nitride, aluminum nitride and titanium diboride and, consequently, prolong the service life of a boat.

CONSTITUTION: The electrically conductive sintered ceramic material contains 0.3-10 pts.wt. of one or more kinds of subsidiary components selected from alkaline earth metal oxide, rare earth metal oxide and alkaline earth metal borate based on 100 pts.wt. of the main component composed of 50-85wt.% of aluminum nitride and titanium diboride in total and 15-50wt.% of boron nitride. A metal

evaporation vessel is produced with the electrically conductive sintered ceramic.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO